

Газофазный синтез на поверхности синтетического опала изолированных сферических алмазных частиц с введенными центрами окраски кремний–вакансия

© С.А. Грудинкин^{*†}, Н.А. Феоктистов^{*}, К.В. Богданов⁺, М.А. Баранов⁺, А.В. Баранов⁺,
А.В. Федоров⁺, В.Г. Голубев^{*}

^{*} Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 июня 2013 г. Принята к печати 5 июля 2013 г.)

Методами газофазного осаждения на структурированной поверхности синтетического опала синтезированы изолированные сферические алмазные частицы с введенными в процессе осаждения центрами окраски кремний–вакансия. Определен фазовый состав частиц и исследованы их структурные и люминесцентные свойства. Обсуждаются перспективы применения данных частиц в качестве интегрированных сферических алмазных микрорезонаторов, в которых центры окраски расположены непосредственно в микрорезонаторах.

1. Введение

Алмаз обладает уникальным сочетанием физико-химических свойств, к числу которых относятся высокая твердость [1], химическая стойкость [2], большая ширина запрещенной зоны (~ 5.5 эВ) [3] и, как следствие, высокая прозрачность в ультрафиолетовой и видимой областях спектра [4], а также рекордная среди твердых тел теплопроводность при комнатной температуре [5]. В последнее время большое внимание направлено на создание и исследование оптически активных центров окраски в алмазе. Такие центры рассматриваются в качестве фотостабильных твердотельных источников излучения (в том числе однофотонных) в квантовой оптике, фотонике и биомедицине [6–12]. Управление параметрами эмиссии центров окраски можно осуществить в микрорезонаторных (МР) структурах за счет взаимодействия центров с электромагнитным полем собственных мод МР. С этой целью часто применяются гибридные структуры, в которых центры окраски в алмазных наночастицах или алмазных пленках взаимодействуют с затухающим электромагнитным полем МР, изготовленного из неалмазного материала. В качестве МР используются, например, микродиски из GaP [13] и микросферы плавленого кварца [14,15]. К недостаткам гибридных структур относится пространственное рассогласование между положением эмиттера и максимума электромагнитного поля МР [16], необходимость прецизионного позиционирования наноалмазных частиц на поверхности МР [14]. Избежать названных недостатков можно путем создания интегрированных алмазных МР, в которых центры окраски расположены непосредственно в микрорезонаторах. При этом синтез изолированных алмазных МР на неалмазных подложках делает возможным отделение их от подложки и манипуляции, например, для встраивания в фотонные структуры.

В данной работе методом газофазного осаждения (CVD) синтезированы алмазные частицы (АЧ) сфериче-

ской формы с введенными люминесцентными центрами окраски кремний–вакансия (Si–V). Такие АЧ могут быть использованы для создания сферических МР, в которых малый эффективный объем локализации электромагнитного поля достигается для мод шепчущей галереи и мод, соответствующих модам типа Фабри–Перо [17,18]. Выбор центра окраски Si–V обусловлен его важными для практического применения свойствами: малой шириной бесфонной линии люминесценции на длине волны 738 нм (ширина линии 4–10 нм при комнатной температуре) [19–21], слабой интенсивностью линий фонных повторений и коротким временем жизни ~ 1 нс [22]. Контролируемое введение центров окраски Si–V осуществлялось в процессе CVD путем добавления силана в рабочую газовую смесь как источника примесных атомов Si [23], которые встраиваются в решетку алмаза, образуя центры Si–V. Эти центры представляют собой точечный дефект в решетке алмаза, состоящий из атома замещения Si и двух близлежащих вакансий решетки [24]. Для повышения интенсивности эмиссии центров окраски из МР пространственный профиль концентрации центров Si–V должен максимально совпадать с профилем распределения собственных оптических мод МР [25,26]. Используемая в настоящей работе методика введения Si из газовой фазы позволяет контролируемо менять концентрацию и пространственный профиль распределения центров окраски путем варьирования содержания силана в рабочей газовой смеси непосредственно в процессе CVD.

2. Методика эксперимента

Алмазные частицы синтезированы методами микроволнового плазмохимического газофазного осаждения (Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition — MWPECVD) и газофазного осаждения с горячей нитью (Hot Filament Chemical Vapor Deposition — HFCVD). Параметры процесса MWPECVD были следующие: микроволновая мощность — 600 Вт (2.45 ГГц),

[†] E-mail: grudink@gvg.ioffe.ru

температура подложки — 700°C, расход водорода — 500 ст.см³/мин (1 см³ газа при стандартных условиях в минуту, sccm), концентрация метана — 2.8%, рабочее давление в реакторе — 15 Торр, время роста АЧ — 1 ч. Параметры технологического процесса HFCVD: температура вольфрамовой спирали — 2100°C, рабочее давление в реакторе — 40 Торр, температура подложки — 750°C, расход водорода — 500 ст.см³/мин, концентрация метана — 1%, время роста АЧ — 5.5 ч. В процессах MWPECVD и HFCVD силан добавлялся в реактор из аргон-силановой смеси (SiH₄/Ar = 0.1–1%), концентрация силана SiH₄/CH₄ = 0.08%.

Высокоупорядоченные опаловые пленки выращивались из синтезированных монодисперсных сферических *a*-SiO₂ частиц диаметром ~ 350 нм методом вертикального осаждения на кварцевой подложке [27].

Измерения спектров рамановского рассеяния и фотолюминесценции (ФЛ) проводились в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра микро-КР „InVia“ („Renishaw“, Англия) со спектральным разрешением ~ 1 см⁻¹. Длина волны возбуждения 488 нм. Излучение возбуждающего лазера фокусировалось объективом ×100 в пятно на образце диаметром ~ 1 мкм. Изображения алмазных частиц на поверхности опала получены с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Merlin (Karl Zeiss, Германия).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для получения алмазных МР целесообразно использовать методы осаждения из газовой фазы при низких давлениях, которые позволяют получать на неалмазных подложках алмазные пленки и алмазные частицы, морфология и фазовый состав которых контролируются технологическими параметрами процесса CVD [28]. Методом CVD возможно легирование получаемого материала непосредственно в процессе роста путем добавления в рабочую газовую смесь газов, содержащих нужные легирующие элементы. Таким методом легирования удастся, например, получать прозрачные и проводящие наноалмазные пленки [4] и контролируемо вводить в АЧ центры окраски [23].

В методе CVD формирование алмазной фазы происходит непосредственно на поверхности подложки и зависит от ее структуры и температуры [28]. Анализ литературных данных показывает, что АЧ микронных размеров, выращенные на неструктурированных подложках, имеют полусферическую форму [29–31], но могут иметь форму, близкую к сферической при синтезе на структурированных подложках [32,33]. В используемых в данной работе методах CVD источником нагрева подложки является область плазмы и горячая спираль, поэтому поверхность образца имеет температуру больше, чем держатель подложки. При относительно большой теплопроводности подложки устойчивыми будут преимущественно алмазные зародыши с формой, обеспечивающей максимально

возможный контакт с подложкой, т.е. полусферической формы [34]. При низкой теплопроводности подложки тепло отдается в газовую среду, при этом образующимся алмазным зародышам становится выгодно приобретать сферическую форму [34]. В данной работе в качестве структурированной подложки с низкой теплопроводностью выбран синтетический опал, сформированный из плотноупакованных в ГЦК решетку сферических частиц аморфного кремнезема (*a*-SiO₂).

В процессе гетероэпитаксиального CVD алмазные частицы образуются на центрах зародышеобразования алмаза. В работе не применялась предварительная обработка поверхности синтетического опала с целью увеличения поверхностной плотности центров зародышеобразования. Плотность центров зародышеобразования на поверхности опала составляла 10⁴–10⁵ см⁻². Предположительно, центрами зародышеобразования алмаза могут служить места сбоя упаковки сферических частиц *a*-SiO₂ верхнего слоя опаловой пленки. Изолированные АЧ, синтезированные методами MWPECVD (диаметр частицы 2.8 мкм) и HFCVD (диаметр частицы 4.5 мкм) на пленке синтетического опала, показаны на рис. 1. Рост АЧ методом MWPECVD проводился в условиях, при которых процесс вторичной нуклеации (зародышеобразования) преобладает над ростом образовавшихся алмазных кристаллитов [35]. Выбор таких параметров процесса MWPECVD диктовался необходимостью добиться изотропной скорости роста АЧ и, следовательно, получения АЧ с формой, наиболее близкой к сферической. АЧ, полученные методом MWPECVD, имеют поверхность с размером шероховатости в десятки нанометров (рис. 1, *a*). АЧ, синтезированные методом HFCVD, имеют поверхность с субмикронным размером шероховатости (рис. 1, *b*).

В рамановских спектрах АЧ, полученных методами MWPECVD и HFCVD, различаются линии с максимумами в области 1150, 1332, 1350, 1480, 1560 см⁻¹ (рис. 2, *a*). Линия 1332 см⁻¹ соответствует поперечному оптическому (ТО) фону симметрии *F*_{2g} и указывает на присутствие кристаллической алмазной фазы (*sp*³-гибридизованного углерода) [36]. Линии 1350 и 1550 см⁻¹ соответствуют D- и G-модам, появление которых обусловлено присутствием *sp*²-гибридизованного углерода, а линии в области 1150 и 1480 см⁻¹ связаны с наличием в АЧ трансполиацителеновых включений [36]. Сечение рассеяния света на *sp*²-гибридизованном углероде примерно в 50 раз больше, чем на *sp*³-гибридизованном углероде [37]. Относительное содержание алмазной фазы в АЧ оценивалось по отношению интегральной интенсивности линии *sp*³-гибридизованного углерода к интегральной интенсивности всех линий, обусловленных *sp*²-гибридизованным углеродом в рамановских спектрах.

Спектры ФЛ центра окраски Si-V демонстрируют дублетную структуру: интенсивную узкую бесфононную линию на длине волны 738 нм и слабое широкое фонное крыло в области 760 нм (рис. 2, *b*). Ширина

бесфонной линии ФЛ составляет ~ 8 нм. Спектр ФЛ центра окраски Si–V наблюдается на фоне широкой бесструктурной полосы, обусловленной оптическими переходами между непрерывно распределенными энергетическими уровнями внутри запрещенной зоны алмаза, образование которых связано с присутствием аморфного sp^2 -гибридизованного углерода [38]. Отношение интенсивности ФЛ центра окраски Si–V к фоновой полосе ФЛ больше у АЧ, полученных методом HFCVD. Высокое содержание структурных дефектов и sp^2 -гибридизованного углерода в АЧ, полученных методом MWPECVD, приводит к росту фоновой ФЛ и к увеличению каналов безызлучательной рекомбинации, обуславливающих тушение ФЛ центров Si–V [23].

Затухание электромагнитного излучения в МР на основе АЧ связано с поглощением на sp^2 -гибридизованном углероде и диффузным рассеянием на поверхности МР. Из анализа рамановских спектров, приведенных на рис. 2, *a*, следует, что наименьшее относительное содержание sp^2 -гибридизованного углерода получено в АЧ, синтезированных методом HFCVD, но шероховатость

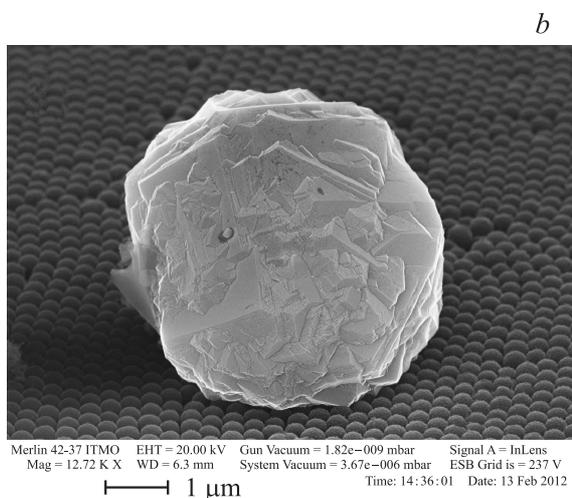
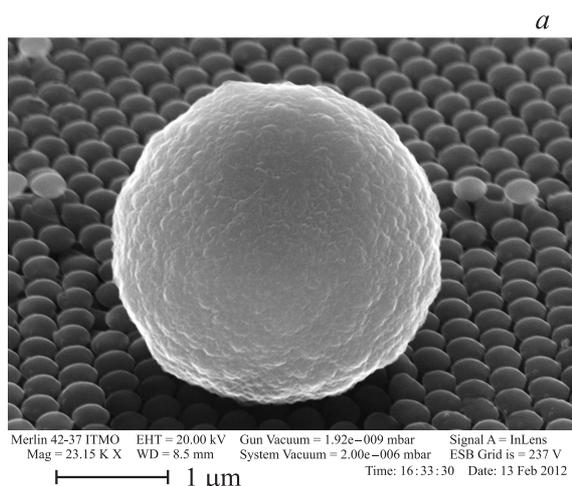


Рис. 1. СЭМ изображения сферических алмазных частиц, полученных методами MWPECVD (*a*) и HFCVD (*b*) на поверхности синтетического опала.

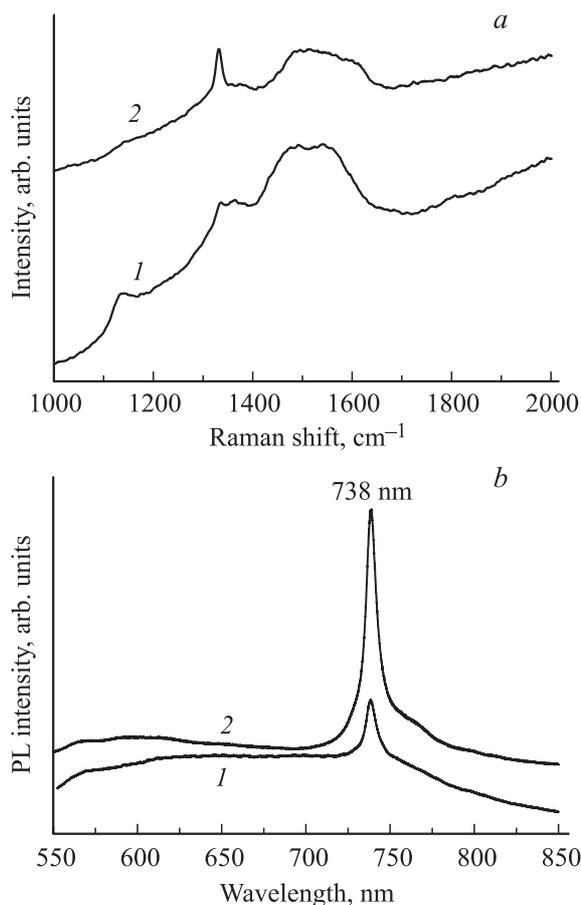


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния (*a*) и фотолюминесценции (*b*) алмазных частиц, полученных методами MWPECVD (*1*) и HFCVD (*2*) на поверхности синтетического опала.

их поверхности больше, чем у АЧ, выращенных методом MWPECVD (рис. 1). Дальнейшей оптимизацией параметров процесса CVD необходимо добиться уменьшения рассеяния электромагнитного поля мод шепчущей галереи на поверхности АЧ путем снижения ее шероховатости и уменьшения поглощения, вызванного присутствием sp^2 -гибридизованного углерода.

4. Заключение

В работе методами газофазного осаждения (MWPECVD и HFCVD) на структурированной поверхности синтетического опала получены изолированные люминесцентные сферические алмазные частицы диаметром в несколько микрон. Частицы содержат оптически активные центры окраски кремний–вакансия, которые введены путем добавления силана в рабочую газовую смесь в процессе осаждения. Полученные результаты демонстрируют перспективность разработанной технологии синтеза изолированных алмазных частиц на структурированных подложках с введенными в процессе осаждения центрами окраски кремний–вакансия для создания интегрированных сферических

алмазных микрорезонаторов, в которых центры окраски расположены непосредственно в микрорезонаторах.

Авторы выражают благодарность С.А. Кукушкину за плодотворные обсуждения результатов.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 24 и Минобрнауки (проект 14.B25.31.0002).

Список литературы

- [1] I.B. Yanchuk, M.Y. Valakh, A.Y. Vul', V.G. Golubev, S.A. Grudinkin, N.A. Feoktistov, A. Richter, B. Wolf. *Diamond Relat. Mater.*, **13** (2), 266 (2004).
- [2] J.E. Field. *The properties of natural and synthetic diamond* (Academic Press, 1992).
- [3] В.С. Вавилов, Е.А. Конорова, УФН, **118** (4), 611 (1976).
- [4] Н.А. Феоктистов, С.А. Грудинкин, М.В. Рыбин, А.Н. Смирнов, А.Е. Алексенский, А.Я. Вуль, В.Г. Голубев. *Письма ЖТФ*, **37** (7), 64 (2011).
- [5] J.R. Olson, R.O. Pohl, J.W. Vandersande, A. Zoltan, T.R. Anthony, W.F. Banholzer. *Phys. Rev. B*, **47** (22), 14 850 (1993).
- [6] F. Jelezko, J. Wrachtrup. *Phys. Status Solidi A*, **203** (13), 3207 (2006).
- [7] O. Faklaris, V. Joshi, T. Irinopoulou, P. Tauc, M. Sennour, H. Girard, C. Gesset, J.-C. Arnault, A. Thorel, J.-P. Boudou, P.A. Curmi, F. Treussart. *ASC Nano*, **3** (12), 3955 (2009).
- [8] J.O. Orwa, A.D. Greentree, I. Aharonovich, A.D.C. Alves, J.V. Donkelaar, A. Stacey, S. Praver. *J. Luminesc.*, **130** (9), 1646 (2010).
- [9] I. Aharonovich, A.D. Greentree, S. Praver. *Nat. Photonics*, **5** (7), 397 (2011).
- [10] I. Aharonovich, S. Castelletto, D.A. Simpson, C.-H. Su, A.D. Greentree, S. Praver. *Rep. Progr. Phys.*, **74**, 076 501 (2011).
- [11] S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger, J. Meijer, A. Zaitsev. *New J. Phys.*, **13** (3), 035 024 (2011).
- [12] E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Moller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, C. Becher. *New J. Phys.*, **13** (2), 025 012 (2011).
- [13] P.E. Barclay, K.-M.C. Fu, C. Santori, R.G. Beausoleil. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 191 115 (2009).
- [14] M. Larsson, K.N. Dinyari, H. Wang. *Nano Lett.*, **9** (4), 1447 (2009).
- [15] S. Schietinger, T. Schroder, O. Benson. *Nano Lett.*, **8** (11), 3911 (2008).
- [16] J. Riedrich-Moller, L. Kipfstuhl, C. Hepp, E. Neu, C. Pauly, F. Mucklich, A. Baur, M. Wandt, S. Wolff, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, C. Becher. *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 69 (2012).
- [17] Y.P. Rakovich, J.F. Donegan. *Laser Photon. Rev.*, **4** (2), 179 (2010).
- [18] A. Weller, M. Himmelhaus. *Appl. Phys. Lett.*, **89** (24), 241 105 (2006).
- [19] I.I. Vlasov, A.S. Barnard, V.G. Ralchenko, O.I. Lebedev, M.V. Kanzyuba, A.V. Saveliev, V.I. Konov, E. Goovaerts. *Adv. Mater.*, **21** (7), 808 (2009).
- [20] A.A. Basov, M. Rahn, M. Pars, I.I. Vlasov, I. Sildos, A.P. Bolshakov, V.G. Golubev, V.G. Ralchenko. *Phys. Status Solidi A*, **206** (9), 2009 (2009).
- [21] E. Neu, C. Arend, E. Gross, F. Guldner, C. Hepp, D. Steinmetz, E. Zscherpel, S. Ghodbane, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, Y. Liang, A. Krueger, C. Becher. *Appl. Phys. Lett.*, **98** (24), 243 107 (2011).
- [22] A.V. Turukhin, C.H. Liu, A.A. Gorokhovskiy, R.R. Alfano, W. Phillips. *Phys. Rev. B*, **54** (23), 16 488 (1996).
- [23] S.A. Grudinkin, N.A. Feoktistov, A.V. Medvedev, K.V. Bogdanov, A.V. Baranov, A.Ya Vul', V.G. Golubev. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45** (6), 062 001 (2012).
- [24] J.P. Goss, P.R. Briddon, M.J. Shaw. *Phys. Rev. B*, **76** (7), 075 204 (2007).
- [25] J. Kalkman, A. Polman, T.J. Kippenberg, K.J. Vahala, M.L. Brongersma. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., Sect. B*, **242** (1), 182 (2006).
- [26] T.J. Kippenberg, J. Kalkman, A. Polman, K.J. Vahala. *Phys. Rev. A*, **74** (5), 051 802 (2006).
- [27] Е.Ю. Трофимова, А.Е. Алексенский, С.А. Грудинкин, И.В. Коркин, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. *Коллоидный журн.*, **73** (4), 535 (2011).
- [28] J.J. Gracio, Q.H. Fan, J.C. Madaleno. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43** (37), 374 017 (2010).
- [29] M.D. Irwin, C.G. Pantano, P. Gluche, E. Kohn. *Appl. Phys. Lett.*, **71** (5), 716 (1997).
- [30] J.C. Angus, C.C. Nayman. *Science*, **241**, 913 (1988).
- [31] Н.А. Феоктистов, В.В. Афанасьев, В.Г. Голубев, С.А. Грудинкин, С.А. Кукушкин, В.Г. Мелехин. *ФТП*, **36** (8), 910 (2002).
- [32] A. Hoffman, A. Fayer, A. Laikhtman, R. Brener. *J. Appl. Phys.*, **77** (7), 3126 (1995).
- [33] S.A. Grudinkin, T.S. Perova, R.A. Moore, Y.P. Rakovich, V.G. Golubev, N.A. Feoktistov. *Opt. Mater.*, **29** (8), 983 (2007).
- [34] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ*, **35** (6), 1492 (1993).
- [35] O.A. Williams. *Diamond Relat. Mater.*, **20** (5–6), 621 (2011).
- [36] S. Praver, R.J. Nemanich. *Phil. Trans. Royal Soc. London A*, **362**, 2537 (2004).
- [37] D.-W. Kweon, J.-Y. Lee, D. Kim. *J. Appl. Phys.*, **69** (12), 8329 (1991).
- [38] L. Bergman, M.T. McClure, J.T. Glass, R.J. Nemanich. *J. Appl. Phys.*, **76** (5), 3020 (1994).

Редактор Т.А. Полянская

Chemical vapor deposition of spherical isolated diamond particles with embedded silicon–vacancy color centers on the surface of synthetic opal

S.A. Grudinkin*, N.A. Feoktistov*, K.V. Bogdanov⁺, M.A. Baranov⁺, A.V. Baranov⁺, A.V. Fedorov⁺, V.G. Golubev*

* Ioffe Physicotechnical Institute of the Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

⁺ St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, 197101 St. Petersburg, Russia

Abstract Isolated spherical diamond particles growth and silicon-vacancy color centers embedding are performed simultaneously by chemical vapor deposition method on patterned surface of synthetic opal. The phase composition, structure and luminescent properties of the particles are investigated. Application prospects of obtained particles as integrated spherical diamond microcavities in which color centers situated directly in microcavities are discussed.